

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3930673 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 30 673.9
㉑ Anmeldetag: 14. 9. 89
㉒ Offenlegungstag: 28. 3. 91

㉓ Int. Cl. 5:
C08 L 69/00
C 08 L 79/02
C 08 K 5/18

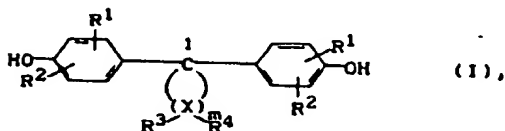
DE 3930673 A1

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Westeppe, Uwe, Dipl.-Chem. Dr., 4020 Mettmann, DE;
Buysch, Hans-Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Freitag, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.; Nouvartné, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Kauth, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

㉖ **Stabilisierte Polycarbonate**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind stabilisierte Polycarbonate auf Basis oder Diphenole der Formel (I)

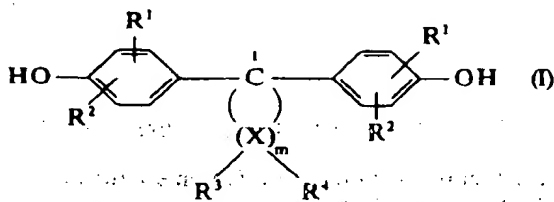


mit einem Gehalt von 0,01 bis 5 Gew.-% an sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylamin-Struktureinheiten, sowie ein Verfahren zur Herstellung der stabilisierten Polycarbonate.

DE 3930673 A1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung der deutschen Patentanmeldung P 38 32 396.6 (Le A 26 344) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane der Formel (I)



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁—C₈-Alkyl, C₅—C₆-Cycloalkyl, C₆—C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇—C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁—C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

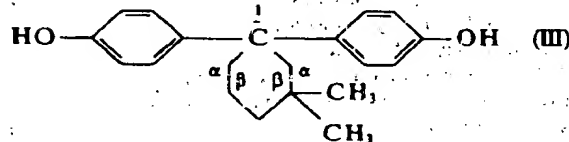
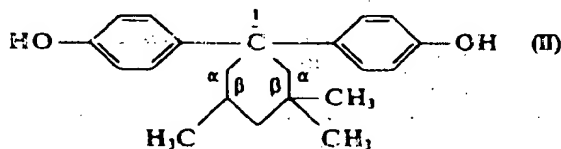
m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R³ und R⁴, für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁—C₆-Alkyl und X Kohlenstoff bedeuten,

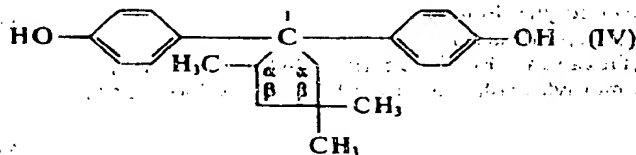
mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Bevorzugt sind an 1—2 Atomen X, insbesondere nur an einem Atom X, R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl. Bevorzugter Alkylrest ist Methyl; die X-Atome in α-Stellung zu dem di-phenyl-substituierten C-Atom (C-1) sind bevorzugt nicht dialkylsubstituiert, dagegen ist die Alkyl-disubstitution in β-Stellung zu C-1 bevorzugt.

Insbesondere sind Gegenstand der Erfindung Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im Cycloaliphatischen Rest (m = 4 oder 5 in Formel (I)) wie beispielsweise die Diphenole der Formeln

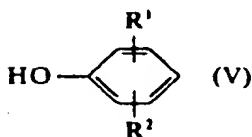


und

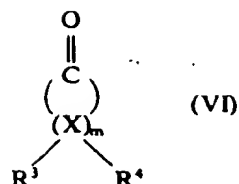


wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Formel II) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen Dihydroxydiphenylcycloalkane der Formel (I) können in an sich bekannter Weise durch Kondensation von Phenolen der Formel (V)



und Ketonen der Formel (VI)



hergestellt werden, wobei in den Formeln (V) und (VI) X, R¹, R², R³, R⁴ und m die für Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Die Phenole der Formel (V) sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich (siehe beispielsweise für Kresole und Xylenole, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage Band 15, Seiten 61—77, Verlag Chemie-Weinheim-New York 1978; für Chlorphenole, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, 1975, Band 9, Seiten 573—582; und für Alkylphenole, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie 1979, Band 18, Seiten 191—214).

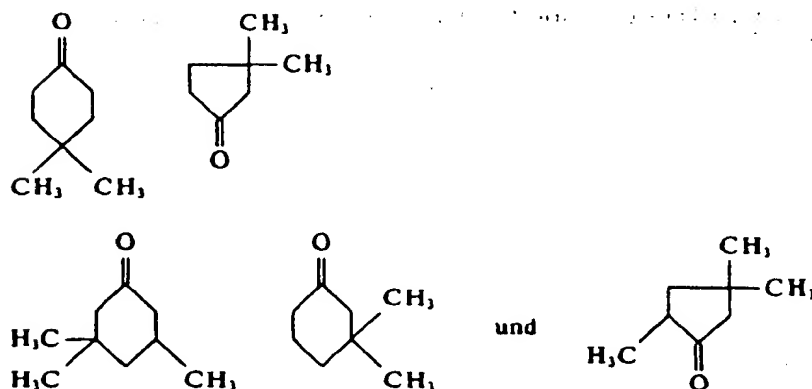
Beispiele für geeignete Phenole der Formel (V) sind: Phenol, o-Kresol, m-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 2-Cyclohexylphenol, Diphenylphenol und o- oder p-Benzylphenole.

Die Ketone der Formel (VI) sind literaturbekannt (siehe beispielsweise) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 7. Band, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1925 und die entsprechenden Ergänzungsbände 1 bis 4, und J. Am. Chem. Soc. Vol 79 (1957), Seiten 1488, 1490 und 1491, US-PS 26 92 289, Allen et al., J. Chem. Soc., (1954), 2186, 2191 und J. Org. Chem. Vol. 38, No. 26, (1973), Seiten 4431 ff., J. Am. Chem. Soc. 87, (1965), Seite 1353 ff., insbesondere Seite 1355. Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Ketonen der Formel (VI) ist beispielsweise in "Organikum, 15. Auflage, 1977, VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, beispielsweise Seite 698, beschrieben.

Beispiele für bekannte Ketone der Formel (VI) sind:

3,3-Dimethylcyclopentanon, 2,2-Dimethylcyclohexanon, 3,3-Dimethylcyclohexanon, 4,4-Dimethylcyclohexanon, 3-Ethyl-3-Methylcyclopentanon, 2,3,3-Trimethylcyclopentanon, 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, 3,3,4-Trimethylcyclopentanon, 3,3-Dimethylcycloheptanon, 4,4-Dimethylcycloheptanon, 3-Ethyl-3-methylcyclohexanon, 4-Ethyl-4-methylcyclohexanon, 2,3,3-Trimethylcyclohexanon, 2,4,4-Trimethylcyclohexanon, 3,3,4-Trimethylcyclohexanon, 2,5,5-Trimethylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, 3,4,4-Trimethylcyclohexanon, 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanon, 2,2,5-Trimethylcycloheptanon, 2,2,6-Trimethylcycloheptanon, 2,6,6-Trimethylcycloheptanon, 3,3,5-Trimethylcycloheptanon, 3,5,5-Trimethylcycloheptanon, 5-Ethyl-2,5-dimethylcycloheptanon, 2,3,3,5-Tetramethylcycloheptanon, 2,3,5,5-Tetramethylcycloheptanon, 3,3,5,5-Tetramethylcycloheptanon, 4-Ethyl-2,3,4-trimethylcyclopentanon, 2-Isopropyl-4,4-dimethylcyclopentanon, 4-Isopropyl-2,4-dimethylcyclopentanon, 2-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 3-Ethyl-4-isopropyl-3-methyl-cyclopentanon, 4-sec. Butyl-3,3-dimethylcyclopentanon, 2-Isopropyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon, 3-Ethyl-4-isopropyl-3-methyl-cyclohexanon, 4-Ethyl-3-isopropyl-4-methyl-cyclohexanon, 3-sec. Butyl-4,4-dimethylcyclohexanon, 3-Isopropyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 4-Isopropyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethyl-5-propylcyclohexanon, 3,5,5-Trimethyl-5-propylcyclohexanon, 2-Butyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon, 2-Butyl-3,3,4-trimethylhexanon, 4-Butyl-3,3,5-trimethylcyclohexanon, 3-Isohexyl-3-methylcyclohexanon, 5-Ethyl-2,4-diisopropyl-5-methylcyclohexanon, 2,2-Dimethylcyclooctanon, und 3,3,8-Trimethylcyclooctanon.

Beispiele für bevorzugte Ketone sind



Zur Bisphenolherstellung werden im allgemeinen 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 2,5 bis 6 Mol Phenol (V) pro Mol Keton (VI), verwendet. Bevorzugte Reaktionszeiten betragen 1 bis 100 Stunden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -30°C bis 300°C , vorzugsweise von -15°C bis 150°C und bei Drücken von 1 bis 20 bar, vorzugsweise von 1 bis 10 bar.

Die Kondensation wird im allgemeinen in Gegenwart saurer Katalysatoren durchgeführt. Beispiele sind Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff, Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Zinkdichlorid, Titanetrachlorid, Zinntetrachlorid, Phosphorhalogenide, Phosphorpentoxid, Phosphorsäure, konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure sowie Mischungen aus Essigsäure und Acetanhydrid. Die Verwendung saurer Ionenaustauscher ist ebenfalls möglich.

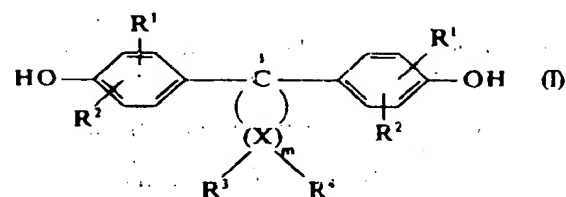
Weiterhin kann die Umsetzung durch Zugabe von Co-Katalysatoren wie $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl-Mercaptanen, Schwefelwasserstoff, Thiophenolen, Thiosäuren und Dialkylsulfiden beschleunigt werden.

Die Kondensation kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels (z. B. aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoff, Chlorkohlenwasserstoff) durchgeführt werden.

In den Fällen, in denen der Katalysator gleichzeitig als wasserentziehendes Mittel fungiert, ist es nicht erforderlich, zusätzlich wasserentziehende Mittel einzusetzen, letzteres ist jedoch zur Erzielung guter Umsätze in jedem Fall dann vorteilhaft, wenn der eingesetzte Katalysator das Reaktionswasser nicht bindet.

Geeignete wasserentziehende Mittel sind beispielsweise Acetanhydrid, Zeolithe, Polyphosphorsäure und Phosphorpentoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit außerdem ein Verfahren zur Herstellung der Dihydroxydiphenylcycloalkane der Formel (I)



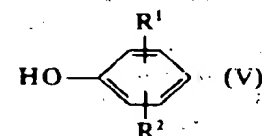
worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_5 - \text{C}_6$ -Cycloalkyl, $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, und $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5, sind,

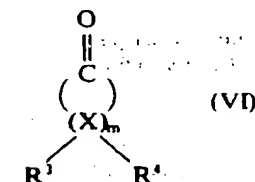
R^3 und R^4 für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl und

X Kohlenstoff ist, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Phenole der Formel (V)



worin

R^1 und R^2 die für Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Ketonen der Formel (VI)



worin

X, m, R^3 und R^4 die für Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

im Molverhältnis (V) : (VI) zwischen 2 : 1 und 10 : 1, vorzugsweise zwischen 2,5 : 1 und 6 : 1 bei Temperaturen zwischen -30°C und 300°C , vorzugsweise zwischen -15°C und 150°C und bei Drücken von 1 bis 20 bar, vorzugsweise von 1 bis 10 bar in Anwesenheit saurer Katalysatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit von

Co-Katalysatoren und/oder Lösungsmitteln und/oder wasserentziehenden Mitteln umgesetzt.

Bevorzugt sind in Formel (I) an 1-2 Atomen X, insbesondere nur an einem Atom X, R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl. Bevorzugter Alkylrest ist Methyl; ebenfalls verwendbar sind Ethyl oder $\text{C}_3 - \text{C}_6$ -Alkylreste, die geradkettig oder verzweigt sein können. Die X-Atome in α -Stellung zu dem di-phenylsubstituierten C-Atom (C-1) sind

bevorzugt nicht dialkylsubstituiert, dagegen ist die Disubstitution mit Alkyl in β -Stellung in C-1 bevorzugt.

In manchen Fällen verläuft die Reaktion nicht ganz einheitlich, d. h. es können mehrere, unterschiedliche Produkte entstehen, so daß die gewünschte Verbindung zunächst aus einem Gemisch isoliert werden muß. Für Einzelheiten der Kondensation sei auf Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964 verwiesen. Manchmal kann die Reaktion durch Wahl entsprechender Katalysatoren und Reaktionsbedingungen so gesteuert werden, daß die gewünschte Verbindung ausfällt oder auskristallisiert, was deren Isolierung erleichtert.

Beispiel A

Herstellung des Diphenols (II)

In einem 1-l-Rundkolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 7,5 Mol (705 g) Phenol und 0,15 Mol (30,3 g) Dodécylthiol vorgelegt und bei 28 bis 30°C mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 1,5 Mol (210 g) Dihydroisophoron (3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1-on) und 1,5 Mol (151 g) Phenol zugetropft, wobei weiterhin HCl-Gas durch die Reaktionslösung zugeleitet wird. Nach beendeter Zugabe leitet man für weitere 5 Stunden HCl-Gas ein. Man läßt 8 h bei Zimmertemperatur nachreagieren. Anschließend wird das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zweimal mit Petrolether (60–90) und einmal mit Methylchlorid heiß extrahiert und abfiltriert.

Ausbeute: 370 g.

Schmelzpunkt: 205 bis 207°C.

Die erfindungsgemäßen Diphenole der Formel (I) sind insbesondere geeignet zur Herstellung von hochmolekularen, thermoplastischen Polycarbonaten, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit in Kombination mit einem guten sonstigen Eigenschaftsbild auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung der Diphenole der Formel (I) zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten.

Es können sowohl ein Diphenol der Formel (I) unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch mehrere Diphenole der Formel (I) unter Bildung von Copolycarbonaten verwendet werden.

Außerdem können die Diphenole der Formel (I) auch im Gemisch mit anderen Diphenolen, beispielsweise mit denen der Formel $\text{HO}-Z-\text{OH}$ (VII), zur Herstellung von hochmolekularen, thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten verwendet werden.

Geeignete andere Diphenole der Formel $\text{HO}-Z-\text{OH}$ (VII) sind solche, in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische Reste oder andere cycloaliphatische Reste als die der Formel (I) oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Beispiele für Diphenole der Formel (VII) sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α,α' -Bis(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete andere Diphenole sind z. B. in den US-PS 30 28 365, 29 99 835, 31 48 172, 32 75 601, 29 91 273, 32 71 367, 30 62 781, 29 70 131 und 29 99 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 15 70 703, 20 63 050, 20 63 052, 22 11 956, der französischen Patentschrift 15 61 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte andere Diphenole sind beispielsweise: 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, α,α' -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole der Formel (VII) sind beispielsweise: 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Insbesondere ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bevorzugt.

Die anderen Diphenole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis von erfindungsgemäß zu verwendenden Diphenolen der Formel (I) zu den gegebenenfalls mitzuverwendenden anderen Diphenolen, beispielsweise denen der Formel (VII), soll zwischen 100 Mol-% (I) zu 0 Mol-% anderem Diphenol und 2 Mol-% (I) zu 98 Mol-% anderem Diphenol, vorzugsweise zwischen 100 Mol-% (I) zu 0 Mol-% anderem Diphenol und 5 Mol-% (I) zu 95 Mol-% anderem Diphenol und insbesondere zwischen 100 Mol-% (I) zu 0 Mol-% anderem Diphenol und 10 Mol-% (I) zu 90 Mol-% anderem Diphenol und 10 Mol-% (I) zu 90 Mol-% anderem Diphenol und ganz besonders zwischen 100 Mol-% (I) zu 0 Mol-% anderem Diphenol und 20 Mol-% (I) zu 80 Mol-% anderem Diphenol liegen.

Die hochmolekularen Polycarbonate aus den erfindungsgemäßen Diphenolen der Formel (I), gegebenenfalls in Kombination mit anderen Diphenolen können nach den bekannten Polycarbonatherstellungsverfahren hergestellt werden. Dabei können die verschiedenen Diphenole sowohl statistisch als auch blockweise miteinander verknüpft sein.

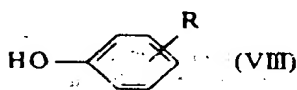
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen

thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten aus Diphenolen, gegebenenfalls Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigern nach den bekannten Methoden der Polycarbonatherstellung, vorzugsweise nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Diphenole solche der Formel (I) in Mengen von 100 Mol-% bis 2 Mol-%, vorzugsweise in Mengen von 100 Mol-% bis 5 Mol-% und insbesondere in Mengen von 100 Mol-% bis 10 Mol-%, und ganz besonders 100 Mol-% bis 20 Mol-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmolmenge an eingesetzten Diphenolen, verwendet.

Als Verzweiger dienen, falls benötigt, in bekannter Weise geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und 2,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Diphenole), an drei oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen, um verzweigte Polycarbonate zu erhalten. Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4'-4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Als Kettenabbrecher zur Regelung des Molekulargewichts dienen in bekannter Weise monofunktionelle Verbindungen in üblichen Konzentrationen. Geeignete Verbindungen sind z. B. Phenol, tert.-Butylphenole oder andere Alkyl-C₁-C₇ substituierte Phenole. Zur Regelung des Molekulargewichts sind insbesondere kleine Mengen Phenole der Formel (VIII) geeignet



30 worin R einen verzweigten C₈- und/oder C₉-Alkylrest darstellt. Bevorzugt ist im Alkylrest R der Anteil an CH₃-Protonen zwischen 47 und 89% und der Anteil der CH- und CH₂-Protonen zwischen 53 und 11%; ebenfalls bevorzugt ist R in o- und/oder p-Stellung zur OH-Gruppe, und besonders bevorzugt die obere Grenze des ortho-Anteils 20%. Die Kettenabbrecher werden im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, eingesetzt.

35 Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, Seite 33 ff., Interscience Publ., 1964) in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Hierbei werden die Diphenole der Formel (I) in wäbrig alkalischer Phase gelöst. Zur Herstellung von Co-Polycarbonaten mit anderen Diphenolen werden Gemische von Diphenolen der Formel (I) und den anderen Diphenolen, beispielsweise denen der Formel (VII), eingesetzt. 40 Zur Regulierung des Molekulargewichtes können Kettenabbrecher z. B. der Formel (VIII) zugegeben werden. Dann wird in Gegenwart einer inerten, vorzugsweise Polycarbonat lösenden, organischen Phase mit Phosgen nach der Methode der Phasengrenzflächenkondensation umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0°C und 40°C.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 Mol-% an Verzweigern können entweder mit den Diphenolen in der wäbrig alkalischen Phase vorgelegt werden oder in dem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden.

Neben den einzusetzenden Diphenolen der Formel (I) sowie den anderen Diphenolen (VII) können auch deren Mono- und/oder Bis-chlorkohlensäureester mitverwendet werden, wobei diese in organischen Lösungsmitteln gelöst zugegeben werden. Die Menge an Kettenabbrechern sowie an Verzweigern richtet sich dann nach Molen Diphenolat-Struktureinheiten von (I) und gegebenenfalls von den anderen Diphenolen wie beispielsweise von (VII); ebenso kann bei Einsatz von Chlorkohlensäureestern die Phosgenmenge in bekannter Weise entsprechend reduziert werden.

Geeignete organische Lösungsmittel für die Lösung der Kettenabbrecher sowie gegebenenfalls für die Verzweiger und die Chlorkohlensäureester sind beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol, Aceton, Acetonitril sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol. Gegebenenfalls können die verwendeten Kettenabbrecher und Verzweiger im gleichen Solvens gelöst werden.

Als organische Phase für die Phasengrenzflächenpolykondensation dient beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol sowie Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol.

Als wäbrige alkalische Phase dient beispielsweise wäßrige NaOH-Lösung.

60 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren kann in üblicher Weise durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere tertiäre aliphatische Amine wie Tributylamin oder Triethylamin katalysiert werden; die Katalysatoren können in Mengen von 0,05 bis 10 Mol-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Diphenolen eingesetzt werden. Die Katalysatoren können vor Beginn der Phosgenierung oder während oder auch nach der Phosgenierung zugesetzt werden.

65 Die Isolierung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise.

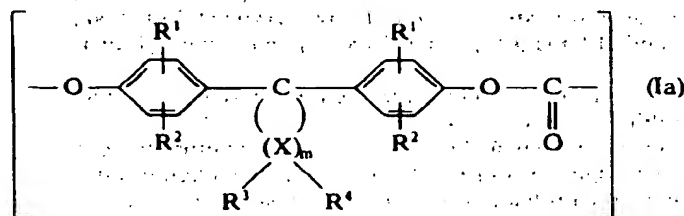
Die erfindungsgemäßen hochmolekularen, thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können auch nach dem bekannten Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten "Pyridinverfahren" sowie nach dem bekannten Schmelzumesterungsverfahren unter Verwendung von beispielsweise Diphenylcarbonat anstelle von Phos-

gen hergestellt werden. Auch hier werden die erfindungsgemäßen Polycarbonate in bekannter Weise isoliert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate haben bevorzugt Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) von mindestens 10 000, besonders bevorzugt von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000. Sie können linear oder verzweigt sein, sie sind Homopolycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis der Diphenole der Formel (I).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch hochmolekulare thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit M_w (Gewichtsmittelmolekulargewichten) von mindestens 10 000, vorzugsweise von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Diphenolen der Formel (I), die linear oder verzweigt sind.

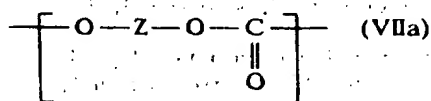
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch hochmolekulare, thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit M_w (Gewichtsmittelmolekulargewichten) von mindestens 10 000, vorzugsweise von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000, die bifunktionelle Carbonatstruktureinheiten der Formel (Ia)



worin

X, R¹, R², R³, R⁴ und m die für die Formel (I) genannte Bedeutung haben, in Mengen von 100 Mol-% bis 2 Mol-%, vorzugsweise in Mengen von 100 Mol-% bis 5 Mol-% und insbesondere in Mengen von 100 Mol-% bis 10 Mol-% und ganz besonders 100 Mol-% bis 20 Mol-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmenge von 100 Mol-% an difunktionellen Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonat enthalten.

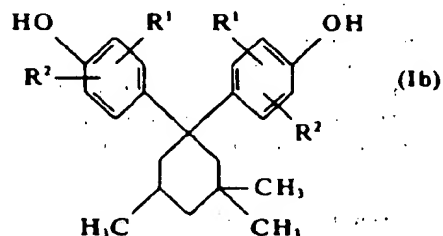
Die erfindungsgemäßen Polycarbonate enthalten somit jeweils zu 100 Mol-% komplementäre Mengen an anderen difunktionellen Carbonatstruktureinheiten, beispielsweise solchen der Formel (VIIa)



also in Mengen von 0 Mol-% (einschließlich) bis 98 Mol-% einschließlich, vorzugsweise von 0 Mol-% bis 95 Mol-% und insbesondere von 0 Mol-% bis 90 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 Mol-% bis 80 Mol-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmenge von 100 Mol-% an difunktionellen Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonat.

Polycarbonate auf Basis von cycloaliphatischen Bisphenolen sind grundsätzlich bekannt und z. B. in EP-01 64 476, DE-OS 33 45 945, DE-OS 20 63 052, FR 14 27 998, WP 80 00 348, BE 7 85 189 beschrieben. Sie haben häufig relativ hohe Einfriertemperaturen, aber andere, wichtige physikalische Eigenschaften wie UV- und Wärmealterungsstabilität sind unzureichend.

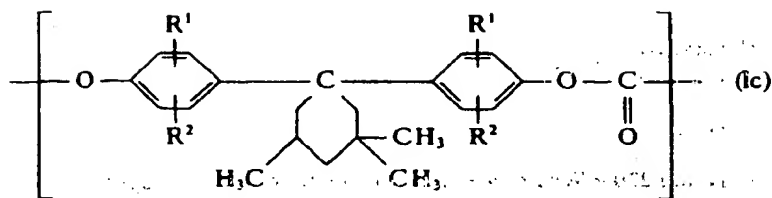
Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß wie bereits erwähnt durch den Einbau der erfindungsgemäßen Diphenole der Formel (I) neue Polycarbonate mit hoher Wärmeformbeständigkeit erhalten werden, die auch sonst ein gutes Eigenschaftsbild haben. Dies gilt insbesondere für die Polycarbonate auf Basis der Diphenole (I), in denen "m" 4 oder 5 ist, und ganz besonders für die Polycarbonate auf Basis der Diphenole (Ib).



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander die für Formel (I) genannte Bedeutung haben und besonders bevorzugt Wasserstoff sind.

Somit sind Gegenstand der Erfindung vorzugsweise Polycarbonate, in denen die Struktureinheiten der Formel (Ia) eingeschränkt sind auf m = 4 oder 5 und ganz besonders solche der Formel (Ic) sind



worin

R^1 und R^2 die für Formel (Ia) genannte Bedeutung haben, besonders bevorzugt aber Wasserstoff sind.

Diese Polycarbonate auf Basis der Diphenole der Formel (Ib), worin insbesondere R¹ und R² Wasserstoff sind, besitzen zur hohen Wärmeformbeständigkeit außerdem eine gute UV-Stabilität und ein gutes Fließverhalten in der Schmelze, was nicht zu erwarten war.

Durch die beliebige Kombination mit anderen Diphenolen, insbesondere mit denen der Formel (VII) lassen sich zudem die Polycarbonateigenschaften in günstiger Weise variieren.

Die Isolierung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate geschieht in bekannter Weise, indem man die bei Phasengrenzflächenverfahren erhaltene organische Phase abtrennt, neutral und elektrolytfrei wäscht und dann beispielsweise über einen Eindampfextruder als Granulat isoliert.

Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können noch vor oder nach ihrer Verarbeitung die für thermoplastische Polycarbonate üblichen Additive wie Stabilisatoren, Entformungsmittel, Pigmente, Flammenschutzmittel, Antistatika, Füllstoffe und Verstärkungstoffe in den üblichen Mengen zugesetzt werden.

Im einzelnen können beispielsweise Ruß, Kieselgur, Kaolin, Tone, CaF_2 , CaCO_3 , Aluminiumoxide, Glasfasern und anorganische Pigmente sowohl als Füllstoffe als auch als Nucleierungsmittel zugesetzt werden, sowie als Entformungsmittel beispielsweise Glycerinstearate, Pentaerythrittristearat und Trimethylolpropantristearat.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können zu Formkörpern verarbeitet werden, indem man beispielsweise die in bekannter Weise isolierten Polycarbonate zu Granulat extrudiert und dieses Granulat gegebenenfalls nach Zusatz der obengenannten Additive durch Spritzguß zu verschiedenen Artikeln in bekannter Weise verarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate sind als Formkörper überall dort einsetzbar, wo die bislang bekannten Polycarbonate eingesetzt wurden, also im Elektrosektor sowie im Bausektor für Abdeckungen und Verglasungen, und zwar dann, wenn erhöhte Wärmeformbeständigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit, also wenn komplizierte Bauteile hoher Wärmeformbeständigkeit verlangt werden.

In den nachfolgenden Beispielen B.1 bis B.5 wird die relative Viskosität gemessen an 0,5gew.-%igen Lösung des Polycarbonats in CH_2Cl_2 .

Die Einfriertemperatur oder Glas-temperatur wird gemessen durch Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Beispiel B.1

30,94 g (0,1 Mol) des Diphenols (II), 33,6 g (0,6 Mol) KOH und 560 g Wasser werden in einer Inertgas-Atmosphäre unter Rühren gelöst. Dann fügt man eine Lösung von 0,188 g (2 Mol-%) Phenol in 560 g Methylenchlorid zu. In die gut gerührte Lösung wurden bei pH 13 bis 14 und 21 bis 25°C 19,8 g (0,2 Mol) Phosgen eingeleitet. Danach wird 0,1 ml Ethylpyridin zugegeben und noch 45 Minuten gerührt. Die bisphenolatfreie wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase nach Ansäuern mit Phosphorsäure mit Wasser neutral gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,259.

Die Glastemperatur des Polymers wurde zu 233°C bestimmt (DSC).

Beispiel B.2

68,4 g (0,3 Mol) Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 217,0 g (0,7 Mol) Diphenol (II), 336,6 g (6 Mol) KOH und 2700 g Wasser werden in einer Inertgas-Atmosphäre unter Rühren gelöst. Dann fügt man eine Lösung von 1,88 g (0,02 Mol) Phenol in 2500 g Methylenchlorid zu. In die gut gerührte Lösung wurden bei pH 13 bis 14 und 21 bis 25°C 198 g (2 Mol) Phosgen eingeleitet. Danach wird 1 ml Ethylpiperidin zugegeben und noch 45 Min. gerührt. Die bisphenolatfreie wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase nach Ansäuern mit Phosphorsäure mit Wasser neutral gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,336.

Die Glastemperatur des Polymers wurde zu 212°C bestimmt (DSC).

Beispiel B.3

Wie in Beispiel B.2 wurde eine Mischung aus 114 g (0,5 Mol) Bisphenol A und 155 g (0,5 Mol) Diphenol (II) zum Polycarbonat umgesetzt.

Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,386.

Die Glastemperatur des Polymer wurde zu 195°C bestimmt (DSC).

Beispiel B.4

Wie in Beispiel B.2 wurde eine Mischung aus 159,6 g (0,7 Mol) Bisphenol A und 93 g (0,3 Mol) Diphenol (II)

zum Polycarbonat umgesetzt.

Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,437.

Die Glas temperatur des Polymers wurde zu 180°C bestimmt (DSC).

Beispiel B.5

31,0 g (0,1 Mol) Diphenol (II), 24,0 g (0,6 Mol) NaOH und 270 g Wasser werden in einer Inertgas-Atmosphäre unter Rühren gelöst. Dann fügt man eine Lösung von 0,309 g (1,5 Mol-%) 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol in 250 g Methylenchlorid zu. In die gut gerührte Lösung wurden bei pH 13 bis 14 und 21 bis 25°C 19,8 g (0,2 Mol) Phosgen eingeleitet. Danach wird 0,1 ml Ethylpiperidin zugegeben und noch 45 Min. gerührt. Die bisphenolatfreie wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase nach Ansäuern mit Phosphorsäure mit Wasser neutral gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,314.

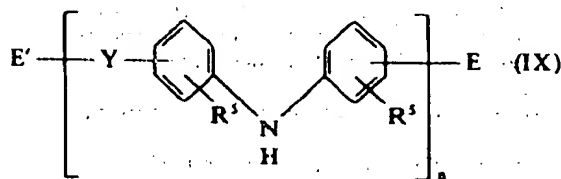
Die Glas temperatur des Polymers wurde zu 234°C bestimmt (DSC).

Zur Abschätzung des UV-Beständigkeit der neuen Polycarbonate wurde die Primärradikalbildung bei UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf Lampe (Kantenfilter 305 nm) im Vergleich zu einem Polycarbonat auf Basis des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bestimmt. Es zeigte sich, daß das Polycarbonat gemäß Beispiel B1 eine geringere Primärradikalbildungsrate und daher eine höhere UV-Beständigkeit aufweist.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Polycarbonate auf Basis von Bisphenolen der Formel (I) unter den Bedingungen der thermischen und oxidativen Belastung, also unter dem Einfluß von Luft bei erhöhten Temperaturen abgebaut werden, was sich in einer Verschlechterung der mechanischen Kenndaten manifestiert. Außerdem werden die optischen Eigenschaften (z. B. Transmission) verschlechtert und man beobachtet Farbveränderungen.

Es ist bekannt, aromatische Polycarbonate mit Stabilisatoren gegen thermooxidative Schädigungen zu schützen. Üblicherweise werden sterische gehinderte Phenole verwendet (vgl. Taschenbuch der Kunststoffadditive, Hrsg. V. R. Gächter, H. Müller, C. Hauser Verlag München, Wien 1983, S. 73).

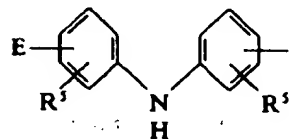
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Polycarbonate auf Basis der Diphenole der Formel (I) durch den Zusatz von sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylamin-Struktureinheiten, bevorzugt von solchen der Formel (IX)



worin "n" eine ganze Zahl von 0 bis 29, vorzugsweise von 1 bis 29, insbesondere von 1 bis 19 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 ist, worin

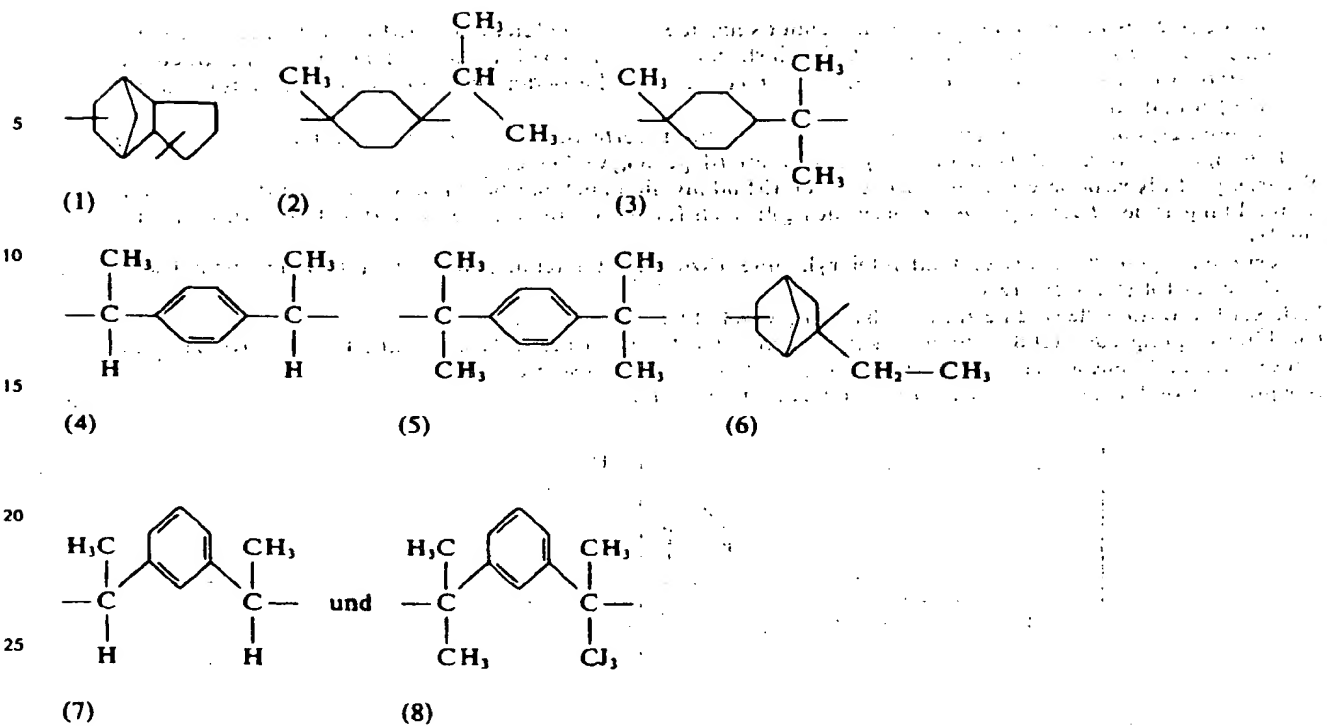
E Wasserstoff, verzweigtes C₄-C₉-Alkyl, C₇-C₁₅-Aralkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl ist und in ortho- oder para-Stellung zur sekundären Aminogruppe steht, mit der Ausnahme, daß im Falle von "n" gleich Null, E nicht Wasserstoff ist,

R³ H, CH₃, C₂H₅ oder -CH(CH₃)₂ und E' der Rest



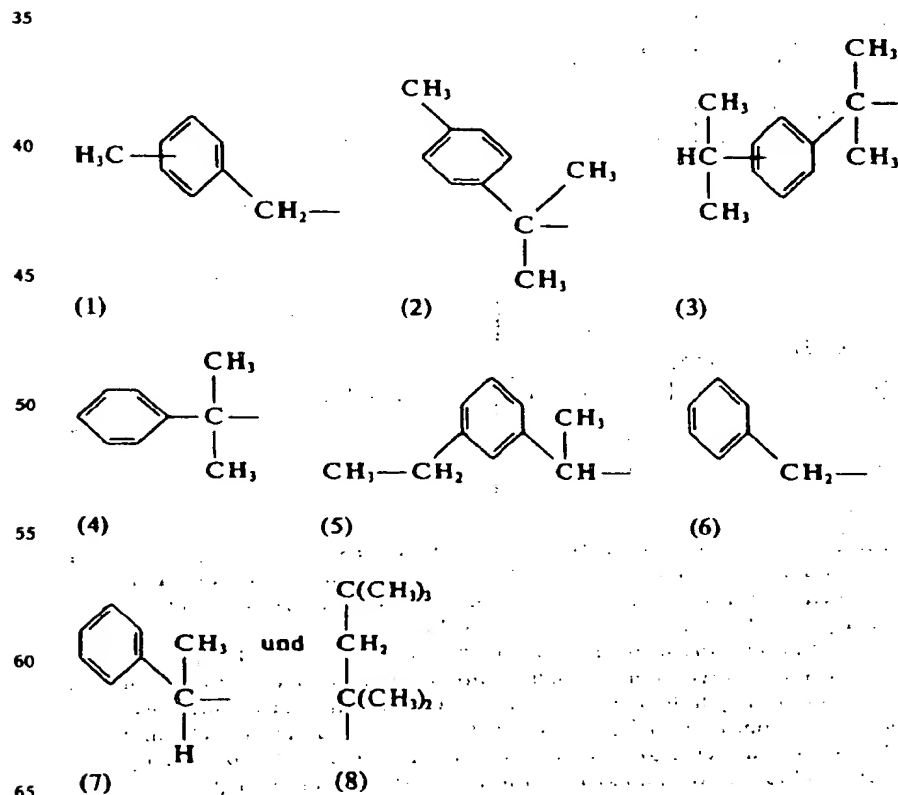
mit den vorstehend für E und R³ genannten Bedeutungen ist, und worin

-Y- ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus Y₁ bis Y₈



30 Bevorzugte Diarylamine sind Diphenylamine (IX) mit 2 bis 30 sekundären Diphenylamin-Struktureinheiten, worin R⁵ H oder CH₃, insbesondere H ist.

Bevorzugte C₇-C₁₅-Aralkylreste E schließen alkylsubstituierte Aralkylreste ein und sind beispielsweise (E1) bis (E8).



Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (IX) sind solche mit E = Wasserstoff.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind stabilisierte Polycarbonate der deutschen Patentanmeldung P.

38 32 396 (Le A 26 344), die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Gehalt von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 Gew.-% bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, an den erfindungsgemäßen Diarylaminen, besonders bevorzugt an Verbindungen der Formel (IX) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate zeichnen sich durch verbesserte Zähigkeiten aus, ferner werden die optischen Eigenschaften (z. B. Transmission) nach Heißluftlagerung verbessert.

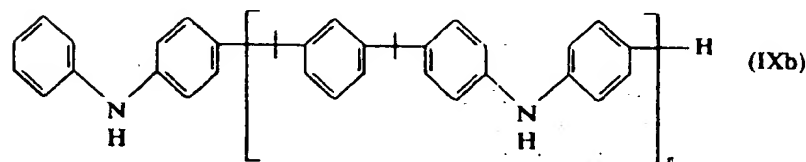
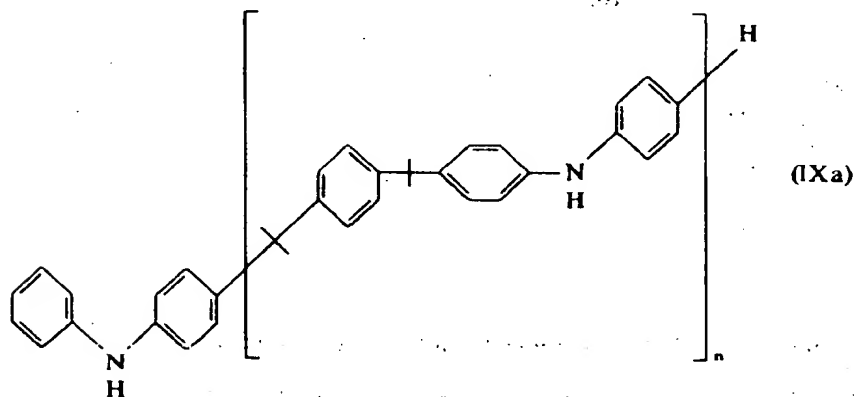
Bevorzugte Polycarbonate gemäß vorliegender Erfindung sind auch die bevorzugten gemäß deutscher Patentanmeldung P 38 32 396.6 (Le A 26 344); dies gilt auch für die besonders bevorzugten Polycarbonate der Formel (Ic).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Diarylamine sowie ihre Herstellung sind bekannt (siehe beispielsweise EP-OS 00 84 108 (Le A 21 312)).

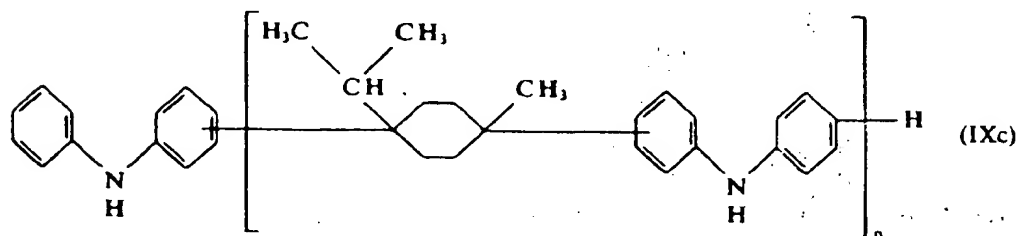
In dieser Literaturstelle sind sie zur Stabilisierung von Polyamiden verwendet.

Die Übertragung zur Stabilisierung von Polycarbonaten lag nicht nahe, da bekannt ist, daß Polycarbonate durch sekundäre Amine abgebaut werden, d. h. die Carbonatgruppe gespalten wird.

Beispiele besonders bevorzugter Diarylaminverbindungen sind:



und



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist. Ganz besonders bevorzugt sind (IXa) und (IXb) mit $n = 1$.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren in die thermoplastischen Polycarbonate kann beispielsweise erfolgen durch Eintragung der berechneten Menge an Stabilisator in eine Lösung der zu stabilisierenden Polycarbonate, Eindampfen der Lösung und Befreiung von Restmengen Lösungsmittel in einem Eindampfextruder. Man kann auch eine Lösung des Stabilisators in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Aceton, Isopropanol, Ethylacetat, Butylacetat u. a. auf Polycarbonatgranulat auftrudeln, trocknen und dann in einem Extruder, Knet- oder sonstigen Mischeinrichtungen die innige Vermischung von Stabilisator mit Polycarbonat vornehmen. Desgleichen läßt sich ein Stabilisator in Pulverform auf Polycarbonat auftrudeln und anschließend in der Schnecke mischen. Man kann auch eine größere Menge von 1–10 Gew.-%, bevorzugt 2–8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–7 Gew.-% Stabilisator im Extruder mit Polycarbonat mischen, granulieren und das Granulat dieses Konzentrates in entsprechenden Mengen z. B. über Dosierwaagen einem Polycarbonat kontinuierlich zudosieren und über Extruder besonders im Doppelwellenextruder dem Polycarbonat zumischen, so daß ein mit der gewünschten Menge Stabilisator versehenes Polycarbonat erhalten wird. Diese letztere Verfahrensweise ist für den kontinuierlichen Betrieb zu bevorzugen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit, auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, stabilisierten Polycarbonate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polycarbonate der deutschen Patentanmeldung P 38 32 396.6 mit den erfindungsgemäßen sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylaminstruktureinheiten in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,03 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, über die Lösung oder Schmelze, vor allem in Extrudern, besonders in Doppelwellenextrudern, in bekannter Weise vermischt und anschließend, gegebenenfalls nach Ausdampfen des Lösungsmittels, granuliert oder direkt zu Formkörpern in bekannter Weise weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen stabilisierten Polycarbonate können zu Fasern, Folien, Platten, Spritz- und Extrusionsartikeln verarbeitet werden, wie dies in der deutschen Patentanmeldung P 38 32 396.6 (Le A 26 344) beziehungsweise in der deutschen Patentanmeldung P 38 37 090.5 (Le A 26 402) und in der deutschen Patentanmeldung P 39 09 601.7 (Le A 26 699) beschrieben ist. Es sind dies im allgemeinen bekannte Verarbeitungsverfahren.

Beispiele für Gegenstände sind Platten oder Stegmehrfachplatten, Scheinwerferlampen und -reflektoren.

Beispiele

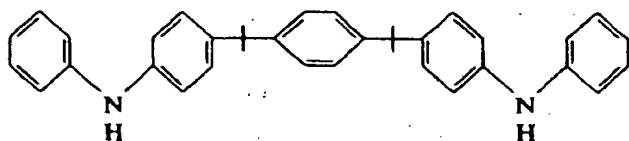
Die Herstellung des Bisphenols der Formel (II) erfolgte gemäß den Angaben der deutschen Patentanmeldung P 38 33 953.6.

Polycarbonat A)

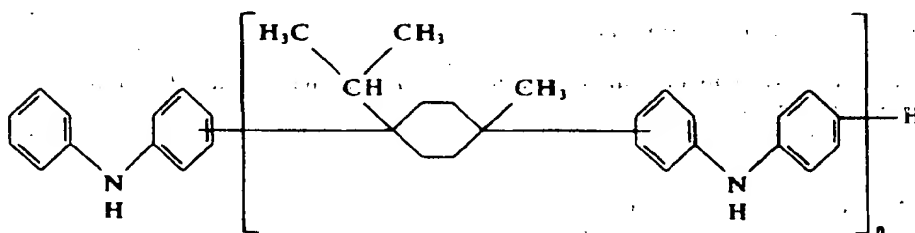
Nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung P 38 33 953.6 wurde ein Copolycarbonat auf Basis von 55 Mol-% des Bisphenols der Formel (II) und 45 Mol-% 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol als Kettenabbrecher nach dem Verfahren der Phasengrenzflächenpolykondensation hergestellt. Die rel. Lösungviskosität betrug 1,30.

Als Diphenylaminverbindungen wurden eingesetzt:

Verbindungen (IXa) (vgl. EP 00 84 108, Beispiel 16):



Verbindungsgemisch (IXc) (vgl. EP 00 84 108, Beispiel 5, Polymerengemisch):



mit $n = 1-5$

Die in der Tabelle angegebenen Mengen an Diphenylaminverbindungen wurden bei Temperaturen von 340°C auf einem Doppelwellenextruder in die Polycarbonate eingearbeitet und das Extrudat granuliert. Auf einer üblichen Spritzgußmaschine wurden Prüfkörper der Maße 80 × 10 × 4 mm hergestellt. Die Lagerung erfolgte in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen von 150°C ± 5°C. Nach den angegebenen Zeiten wurden die Prüfkörper entnommen. Es wurde die rel. Lösungviskosität und die Schlagzähigkeit (nach ISO 1-C) ermittelt. Die relative Lösungviskosität wurde in CH₂Cl₂ an 0,5gew.-%igen Lösungen die Polycarbonate bei 250°C gemessen.

Tabelle 1

Prüfkriterium	Polycarbonat A unstabilisiert	mit 0,3% Stab. IXa	mit 0,3% Stab. IXb
rel. Lösungsviskosität			
0 h	1,293	1,297	1,298
250 h	1,290	1,295	1,295
500 h	1,267	1,293	1,295
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]			
0 h	n. g.	n. g.	n. g.
250 h	140	8 × 183	7 × 145

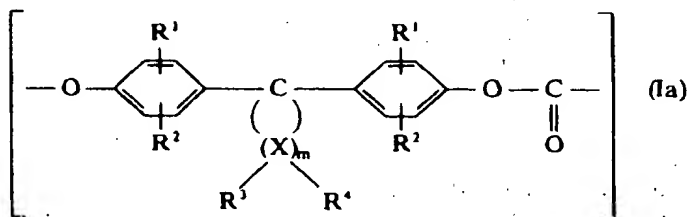
Tabelle 2

Prüfkriterium	Polycarbonat A unstabilisiert	mit 0,1% Stab. IXa	mit 0,1% Stab. IXb
rel. Lösungsviskosität			
0 h	1,298	1,298	1,300
500 h	1,267	1,297	1,298
750 h	1,262	1,297	1,298
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]			
0 h	n. g.	n. g.	n. g.
500 h	1 × n. g. 9 × 176	6 × n. g. 4 × 149	5 × n. g. 5 × 149
750 h	10 × 126	5 × 169	5 × 148

Die Beispiele belegen, daß die Lösungsviskosität der stabilisierten Einstellungen deutlich weniger absinkt und verbesserte Zähigkeitswerte nach der Offenlagerung aufweisen. Dies ist überraschend, da Polycarbonate unter dem Einfluß von Aminen sonst einen Abfall der Lösungsviskosität zeigen.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polycarbonate mit \bar{M}_w (Gewichtsmittelmolekulargewichten) von mindestens 10 000, die bifunktionelle Carbonatstruktureinheiten der Formel (Ia)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_5 - \text{C}_6$ -Cycloalkyl, $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -Aryl und $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ -Aralkyl,

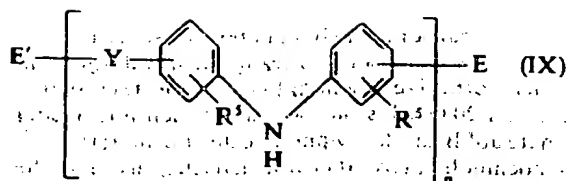
m eine ganze Zahl von 4 bis 7,

R^3 und R^4 , für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl und X Kohlenstoff bedeuten,

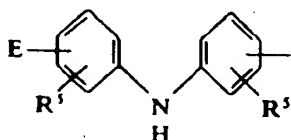
mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl bedeuten,

in Mengen von 100 Mol-%, bezogen auf jeweils auf die Gesamtmenge von 100 Mol-% an difunktionellen Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonat, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, an sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylamin-Struktureinheiten enthalten.

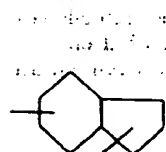
2. Stabilisierte Polycarbonate des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diarylamine der Formel (IX) entsprechen



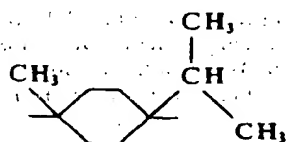
worin n eine ganze Zahl von 0 bis 29 ist,
 E Wasserstoff, verzweigtes C_4 – C_9 -Alkyl, C_7 – C_{15} -Aralkyl oder C_5 – C_{12} -Cycloalkyl ist und in ortho- oder para-Stellung zur sekundären Aminogruppe steht, mit der Ausnahme, daß im Falle von "n" gleich Null, E nicht Wasserstoff ist,
 R^5 H, CH_3 , C_2H_5 oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ist und
 E' der Rest



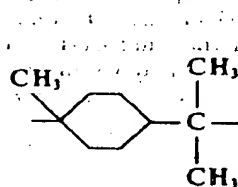
mit den vorstehend für E und R^5 genannten Bedeutungen ist, und worin
 –Y– ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus Y_1 bis Y_8



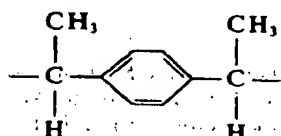
(1)



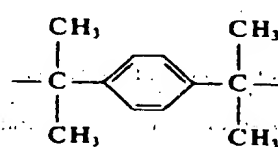
(2)



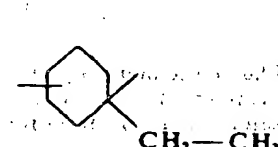
(3)



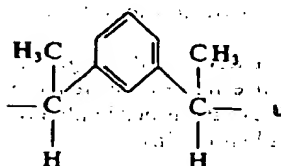
(4)



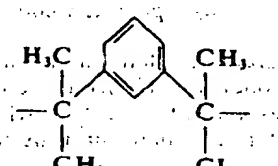
(5)



(6)



(7)



(8)

ist.

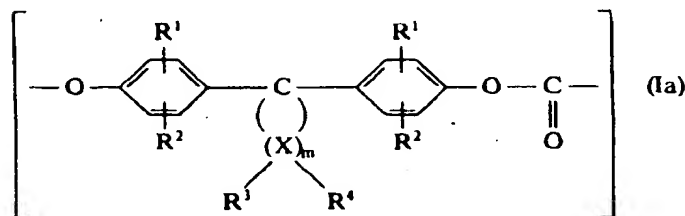
3. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die im Anspruch 1 definierten Polycarbonate, die bifunktionelle Carbonatstruktureinheiten der Formel (Ia) enthalten, mit sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylamin-Struktureinheiten in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, über die Lösung oder Schmelze in bekannter Weise vermischt und anschließend, gegebenenfalls nach Ausdampfen des Lösungsmittels, granuliert oder direkt zu Formkörpern in bekannter Weise weiterverarbeitet.

gen hergestellt werden. Auch hier werden die erfindungsgemäßen Polycarbonate in bekannter Weise isoliert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate haben bevorzugt Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) von mindestens 10 000, besonders bevorzugt von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000. Sie können linear oder verzweigt sein, sie sind Homopolycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis der Diphenole der Formel (I).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch hochmolekulare thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit M_w (Gewichtsmittelmolekulargewichten) von mindestens 10 000, vorzugsweise von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Diphenolen der Formel (I), die linear oder verzweigt sind.

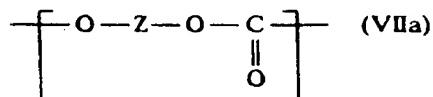
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch hochmolekulare, thermoplastische, aromatische Polycarbonate mit M_w (Gewichtsmittelmolekulargewichten) von mindestens 10 000, vorzugsweise von 10 000 bis 200 000 und insbesondere von 20 000 bis 80 000, die bifunktionelle Carbonatstruktureinheiten der Formel (Ia)



worin

X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und m die für die Formel (I) genannte Bedeutung haben, in Mengen von 100 Mol-% bis 2 Mol-%, vorzugsweise in Mengen von 100 Mol-% bis 5 Mol-% und insbesondere in Mengen von 100 Mol-% bis 10 Mol-% und ganz besonders 100 Mol-% bis 20 Mol-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmenge von 100 Mol-% an difunktionellen Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonat enthalten.

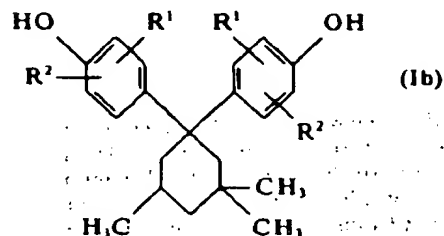
Die erfindungsgemäßen Polycarbonate enthalten somit jeweils zu 100 Mol-% komplementäre Mengen an anderen difunktionellen Carbonatstruktureinheiten, beispielsweise solchen der Formel (VIIa)



also in Mengen von 0 Mol-% (einschließlich) bis 98 Mol-% einschließlich, vorzugsweise von 0 Mol-% bis 95 Mol-% und insbesondere von 0 Mol-% bis 90 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 Mol-% bis 80 Mol-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmenge von 100 Mol-% an difunktionellen Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonat.

Polycarbonate auf Basis von cycloaliphatischen Bisphenolen sind grundsätzlich bekannt und z. B. in EP-01 64 476, DE-OS 33 45 945, DE-OS 20 63 052, FR 14 27 998, WP 80 00 348, BE 7 85 189 beschrieben. Sie haben häufig relativ hohe Einfriertemperaturen, aber andere, wichtige physikalische Eigenschaften wie UV- und Wärmealterungsstabilität sind unzureichend.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß wie bereits erwähnt durch den Einbau der erfindungsgemäßen Diphenole der Formel (I) neue Polycarbonate mit hoher Wärmeformbeständigkeit erhalten werden, die auch sonst ein gutes Eigenschaftsbild haben. Dies gilt insbesondere für die Polycarbonate auf Basis der Diphenole (I), in denen "m" 4 oder 5 ist, und ganz besonders für die Polycarbonate auf Basis der Diphenole (Ib)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander die für Formel (I) genannte Bedeutung haben und besonders bevorzugt Wasserstoff sind.

Somit sind Gegenstand der Erfindung vorzugsweise Polycarbonate, in denen die Struktureinheiten der Formel (Ia) eingeschränkt sind auf $m = 4$ oder 5 und ganz besonders solche der Formel (Ic) sind

14-00000

1. *What is the purpose of the study?*
 2. *What are the research objectives?*
 3. *What is the research methodology?*
 4. *What are the results of the study?*
 5. *What are the conclusions of the study?*
 6. *What are the limitations of the study?*
 7. *What are the implications of the study?*
 8. *What are the future research directions?*
 9. *What are the contributions of the study?*
 10. *What are the key findings of the study?*

10. *Chlorophyll *a** and *Chlorophyll *b** were determined by the method of Arar and Collins (1971).

1. The first step in the process of identifying a problem is to define the problem. This involves identifying the symptoms of the problem and determining the scope of the problem. Once the problem has been defined, the next step is to identify the causes of the problem. This involves identifying the factors that are contributing to the problem and determining the underlying causes. Once the causes have been identified, the next step is to develop a plan of action. This involves identifying the steps that need to be taken to solve the problem and determining the resources that will be needed to implement the plan. Once a plan of action has been developed, the next step is to implement the plan. This involves carrying out the steps that have been identified in the plan and monitoring the progress of the implementation. Finally, the last step in the process is to evaluate the results of the implementation. This involves determining whether the problem has been solved and whether the resources have been used effectively.

the following all names are intended to be in the public domain and are not intended to be used in any way to suggest an endorsement or approval of the product or service by the U.S. Patent and Trademark Office.

It is possible that the different levels of the hierarchy are not equally important for the overall functioning of the system. For example, it is possible that the level of the system that is most important for the overall functioning of the system is the level of the system that is most important for the overall functioning of the system.

[illegible]

1. The first step is to identify the problem. In this case, the problem is that the company is not meeting its sales targets.

[illegible]

zum Polycarbonat umgesetzt.

Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,437.

Die Glasstemperatur des Polymers wurde zu 180°C bestimmt (DSC).

Beispiel B.5

31,0 g (0,1 Mol) Diphenol (II), 24,0 g (0,6 Mol) NaOH und 270 g Wasser werden in einer Inertgas-Atmosphäre unter Rühren gelöst. Dann fügt man eine Lösung von 0,309 g (1,5 Mol-%) 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol in 250 g Methylenchlorid zu. In die gut gerührte Lösung wurden bei pH 13 bis 14 und 21 bis 25°C 19,8 g (0,2 Mol) Phosgen eingeleitet. Danach wird 0,1 ml Ethylpiperidin zugegeben und noch 45 Min. gerührt. Die bisphenolatfreie wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase nach Ansäuern mit Phosphorsäure mit Wasser neutral gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das Polycarbonat zeigte eine relative Lösungsviskosität von 1,314.

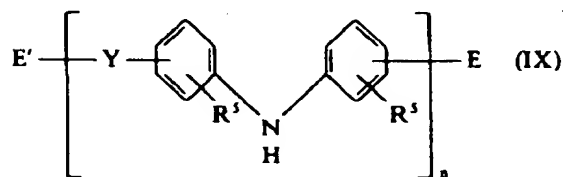
Die Glasstemperatur des Polymers wurde zu 234°C bestimmt (DSC).

Zur Abschätzung des UV-Beständigkeits der neuen Polycarbonate wurde die Primärradikalbildung bei UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (Kantenfilter 305 nm) im Vergleich zu einem Polycarbonat auf Basis des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bestimmt. Es zeigte sich, daß das Polycarbonat gemäß Beispiel B1 eine geringere Primärradikalbildungsrate und daher eine höhere UV-Beständigkeit aufweist.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Polycarbonate auf Basis von Bisphenolen der Formel (I) unter den Bedingungen der thermischen und oxidativen Belastung, also unter dem Einfluß von Luft bei erhöhten Temperaturen abgebaut werden, was sich in einer Verschlechterung der mechanischen Kenndaten manifestiert. Außerdem werden die optischen Eigenschaften (z. B. Transmission) verschlechtert und man beobachtet Farbveränderungen.

Es ist bekannt, aromatische Polycarbonate mit Stabilisatoren gegen thermooxidative Schädigungen zu schützen. Üblicherweise werden sterische gehinderte Phenole verwendet (vgl. Taschenbuch der Kunststoffadditive, Hrsg. V. R. Gächter, H. Müller, C. Hauser Verlag München, Wien 1983, S. 73).

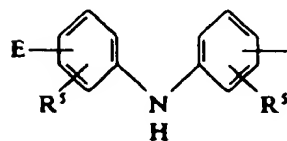
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Polycarbonate auf Basis der Diphenole der Formel (I) durch den Zusatz von sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylamin-Struktureinheiten, bevorzugt von solchen der Formel (IX)



worin "n" eine ganze Zahl von 0 bis 29, vorzugsweise von 1 bis 29, insbesondere von 1 bis 19 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 ist, worin

E Wasserstoff, verzweigtes C₄–C₉-Alkyl, C₇–C₁₅-Aralkyl oder C₅–C₁₂-Cycloalkyl ist und in ortho- oder para-Stellung zur sekundären Aminogruppe steht, mit der Ausnahme, daß im Falle von "n" gleich Null, E nicht Wasserstoff ist,

R⁵ H, CH₃, C₂H₅ oder –CH(CH₃)₂ und E' der Rest



mit den vorstehend für E und R⁵ genannten Bedeutungen ist, und worin

–Y– ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus Y₁ bis Y₈

the first of these is the fact that the system is not a simple one, but a complex one, and the second is the fact that the system is not a simple one, but a complex one.

The first of these is the fact that the system is not a simple one, but a complex one, and the second is the fact that the system is not a simple one, but a complex one.

The first of these is the fact that the system is not a simple one, but a complex one, and the second is the fact that the system is not a simple one, but a complex one.

The first of these is the fact that the system is not a simple one, but a complex one, and the second is the fact that the system is not a simple one, but a complex one.

38 32 396 (Le A 26 344), die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Gehalt von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 Gew.-% bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, an den erfindungsgemäßen Diarylaminen, besonders bevorzugt an Verbindungen der Formel (IX) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonate zeichnen sich durch verbesserte Zähigkeiten aus, ferner werden die optischen Eigenschaften (z. B. Transmission) nach Heißluftlagerung verbessert.

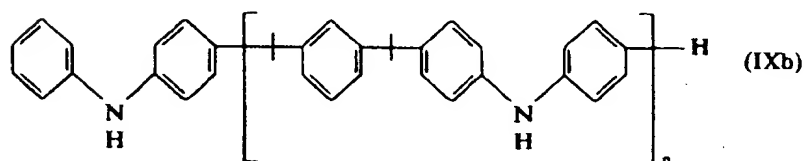
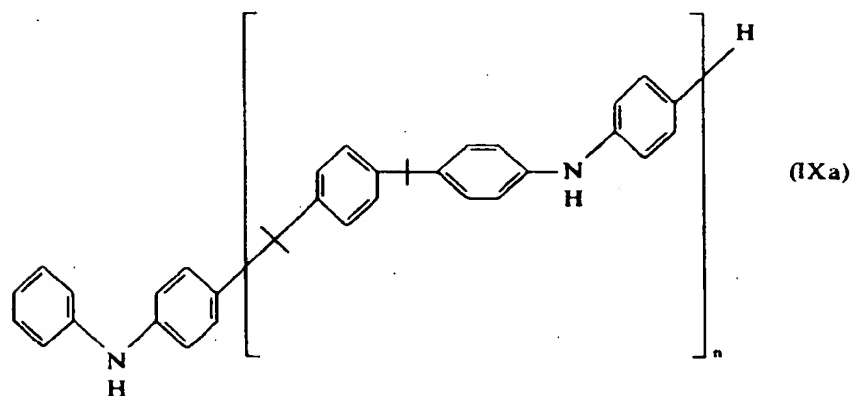
Bevorzugte Polycarbonate gemäß vorliegender Erfindung sind auch die bevorzugten gemäß deutscher Patentanmeldung P 38 32 396.6 (Le A 26 344); dies gilt auch für die besonders bevorzugten Polycarbonate der Formel (Ic).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Diarylamine sowie ihre Herstellung sind bekannt (siehe beispielsweise EP-OS 00 84 108 (Le A 21 312)).

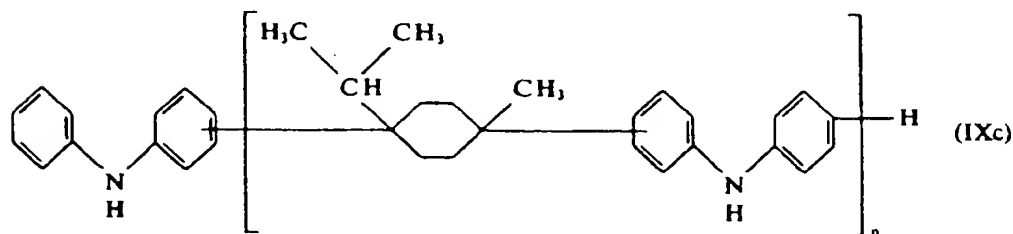
In dieser Literaturstelle sind sie zur Stabilisierung von Polyamiden verwendet.

Die Übertragung zur Stabilisierung von Polycarbonaten lag nicht nahe, da bekannt ist, daß Polycarbonate durch sekundäre Amine abgebaut werden, d. h. die Carbonatgruppe gespalten wird.

Beispiele besonders bevorzugter Diarylaminverbindungen sind:



und



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist. Ganz besonders bevorzugt sind (IXa) und (IXb) mit $n = 1$.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren in die thermoplastischen Polycarbonate kann beispielsweise erfolgen durch Eintragung der berechneten Menge an Stabilisator in eine Lösung der zu stabilisierenden Polycarbonate, Eindampfen der Lösung und Befreiung von Restmengen Lösungsmittel in einem Eindampfextruder. Man kann auch eine Lösung des Stabilisators in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Aceton, Isopropanol, Ethylacetat, Butylacetat u. a. auf Polycarbonatgranulat auftrudeln, trocknen und dann in einem Extruder, Knetter oder sonstigen Mischeinrichtungen die innige Vermischung von Stabilisator mit Polycarbonat vornehmen. Desgleichen läßt sich ein Stabilisator in Pulverform auf Polycarbonat auftrudeln und anschließend in der Schnecke mischen. Man kann auch eine größere Menge von 1–10 Gew.-%, bevorzugt 2–8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–7 Gew.-% Stabilisator im Extruder mit Polycarbonat mischen, granulieren und das Granulat dieses Konzentrates in entsprechenden Mengen z. B. über Dosierwaagen einem Polycarbonat kontinuierlich zudosieren und über Extruder besonders im Doppelwellenextruder dem Polycarbonat zumischen, so daß ein mit der gewünschten Menge Stabilisator versehenes Polycarbonat erhalten wird. Diese letztere Verfahrensweise ist für den kontinuierlichen Betrieb zu bevorzugen.

SECRET

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

Tabelle 1

Prüfkriterium	Polycarbonat A unstabilisiert	mit 0,3% Stab. IXa	mit 0,3% Stab. IXb
rel. Lösungsviskosität			
0 h	1,293	1,297	1,298
250 h	1,290	1,295	1,295
500 h	1,267	1,293	1,295
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]			
0 h	n. g	n. g	n. g
250 h	140	8 × 183	7 × 145

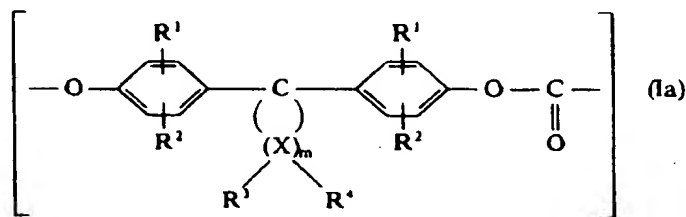
Tabelle 2

Prüfkriterium	Polycarbonat A unstabilisiert	mit 0,1% Stab. IXa	mit 0,1% Stab. IXb
rel. Lösungsviskosität			
0 h	1,298	1,298	1,300
500 h	1,267	1,297	1,298
750 h	1,262	1,297	1,298
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]			
0 h	n. g	n. g	n. g
500 h	1 × n. g	6 × n. g	5 × n. g
	9 × 176	4 × 149	5 × 149
750 h	10 × 126	5 × n. g	5 × n. g
		5 × 169	5 × 148

Die Beispiele belegen, daß die Lösungsviskosität der stabilisierten Einstellungen deutlich weniger absinkt und verbesserte Zähigkeitswerte nach der Ofenlagerung aufweisen. Dies ist überraschend, da Polycarbonate unter dem Einfluß von Aminen sonst einen Abfall der Lösungsviskosität zeigen.

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polycarbonate mit \bar{M}_w (Gewichtsmittelmolekulargewichten) von mindestens 10 000, die bifunktionelle Carbonatstruktureinheiten der Formel (Ia)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_8 -Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, C_6-C_{10} -Aryl und C_7-C_{12} -Aralkyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7,

R^3 und R^4 , für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl und X Kohlenstoff bedeuten,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl bedeuten,

in Mengen von 100 Mol-%, bezogen auf jeweils auf die Gesamtmenge von 100 Mol-% an difunktionellen Carbonatstruktureinheiten im Polycarbonat, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gewicht Polycarbonat, an sekundären Diarylaminen mit 1 bis 30 sekundären Diarylamin-Struktureinheiten enthalten.

2. Stabilisierte Polycarbonate des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diarylamine der Formel (IX) entsprechen

THIS PAGE BLANK (USPTO)